

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09K 19/34	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/00897 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Januar 1991 (24.01.91)
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01020</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juni 1990 (27.06.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 39 22 790.1 11. Juli 1989 (11.07.89) DE P 40 06 743.2 3. März 1990 (03.03.90) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : WÄCHTLER, Andreas [DE/DE]; Goethestraße 34, D-6103 Griesheim (DE). POETSCH, Eike [DE/DE]; Am Buchwald 4, D-6109 Mühlital 6 (DE). GEELHAAR, Thomas [DE/DE]; Trajanstraße 12, D-6500 Mainz (DE). HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE).</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </div> </div>		
<p>(54) Title: CHIRAL OR ACHIRAL RING COMPOUNDS</p> <p>(54) Bezeichnung: CHIRALE ODER ACHIRALE RINGVERBINDUNGEN</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> $R^1 - \text{C}_6\text{H}_4^{A^1} - \text{C}_6\text{H}_4^{A^2} - Q - (CH_2)_m - (CF_2)_n - X \quad (I)$ </div> <p>(57) Abstract</p> <p>Chiral or achiral ring compounds of formula (I) in which R¹ is an alkyl or perfluoroalkyl group with 1-12 C atoms, in which one or two non-adjacent CH₂ or CF₂ groups may be replaced by O atoms and/or -CO- groups and/or -CO-O- groups and/or -CH=CH- groups and/or -CH halogen- and/or -CHCN- groups and/or -O-CO-CH halogen, and/or -CO-O-CHCN- groups, or X-(CF₂)_n-(CH₂)_m-Q; X is H or F; A¹ and A² are mutually independently unsubstituted 1,4 phenylene or such substituted by one or two F atoms, in which one or two CH groups may be substituted by N; Q is -O-, CO-O-, -O-CO- or a simple compound; m is 1 to 10; and n is 2 to 8; with the stipulation that m is 3 to 10 if Q is -CO-O- or O-CO-; may be used as components of chiral, tilted, smectic liquid-crystalline phases.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Chirale oder achirale Ringverbindungen der Formel (I), worin R¹ eine Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂- bzw. CF₂-Gruppen durch O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder -CO-O-Gruppen und/oder -CH=CH-Gruppen und/oder -CH Halogen- und/oder -CHCN-Gruppen und/oder -O-CO-CH Halogen- und/oder -CO-O-CHCN-Gruppen ersetzt sein können, oder X-(CF₂)_n-(CH₂)_m-Q, X H oder F, A¹ und A² jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F-Atome substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Q -O-, CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung, m 1 bis 10, und n 2 bis 8 bedeutet, mit der Maßgabe, daß m 3 bis 10 bedeutet falls Q -CO-O- oder O-CO- ist, können als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.</p>		

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

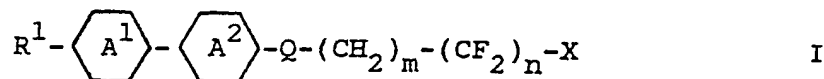
Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SU	Sowjet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	oUS	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

Chirale oder achirale Ringverbindungen

Die Erfindung betrifft chirale oder achirale Ringverbindungen der Formel I



5 worin

R^1 eine Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit
jeweils 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder
zwei nicht benachbarte CH_2 - bzw. CF_2 -Gruppen
durch O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder
10 -CO-O-Gruppen und/oder -CH=CH-Gruppen und/
oder -CHHalogen- und/oder -CHCN-Gruppen
und/oder -O-CO-CHHalogen- und/oder -CO-O-
CHCN-Gruppen ersetzt sein können, oder
 $X - (CF_2)_n - (CH_2)_m - Q -$,

15 X H oder F

A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander unsubsti-
tuiertes oder durch ein oder zwei F-Atome
substituiertes 1,4-Phenylen,
worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch
20 N ersetzt sein können,

- 2 -

Q -O-, -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung,

m 1 bis 10, und

n 2 bis 8 bedeutet,

mit der Maßgabe, daß m 3 bis 10 bedeutet, falls Q -O-CO-
5 oder -CO-O- ist.

Die Verbindungen der Formel I können wie ähnliche in
DE-OS 35 15 373 und DE-OS 35 15 374 beschriebene Verbin-
dungen als Komponenten chiraler getilteter smektischer
flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.

- 10 Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen
mit ferroelektrischen Eigenschaften können hergestellt
werden, indem man Basis-Mischungen mit einer oder meh-
reren getilteten smektischen Phasen mit einem geeigneten
chiralen Dotierstoff versetzt (L.A. Beresnev et al., Mol.
15 Cryst. Liq. Cryst. 89, 327 (1982); H.R. Brand et al.,
J. Physique 44, (lett.), L-771 (1983). Solche Phasen
können als Dielektrika für schnell schaltende Displays
verwendet werden, die auf dem von Clark und Lagerwall
beschriebenen Prinzip der SSFLC-Technologie (N.A. Clark
20 und S.T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980);
USP 4,367,924) auf der Basis der ferroelektrischen Eigen-
schaften der chiral getilteten Phase beruhen. In dieser
Phase sind die langgestreckten Moleküle in Schichten an-
geordnet, wobei die Moleküle einen Tiltwinkel zur Schich-
25 tennormalen aufweisen. Beim Fortschreiten von Schicht zu
Schicht ändert sich die Tiltrichtung um einen kleinen Win-
kel bezüglich einer senkrecht zu den Schichten stehenden
Achse, so daß eine Helixstruktur ausgebildet wird. In
Displays, die auf dem Prinzip der SSFLC-Technologie be-
30 ruhen, sind die smektischen Schichten senkrecht zu den
Platten der Zelle angeordnet. Die helixartige Anordnung
der Tiltrichtungen der Moleküle wird durch einen sehr

geringen Abstand der Platten (ca. 1-2 μm) unterdrückt. Dadurch werden die Längsachsen der Moleküle gezwungen, sich in einer Ebene parallel zu den Platten der Zelle anzuordnen, wodurch zwei ausgezeichnete Tiltorientierungen entstehen. Durch Anlegen eines geeigneten elektrischen Wechselfeldes kann in der eine spontane Polarisierung aufweisenden flüssigkristallinen Phase zwischen diesen beiden Zuständen hin- und hergeschaltet werden. Dieser Schaltvorgang ist wesentlich schneller als bei herkömmlichen verdrehten Zellen (TN-LCD's), die auf nematischen Flüssigkristallen basieren.

Ähnliche Verbindungen mit Perfluoralkylgruppen als Flügelgruppen, welche als Komponenten ferroelektrischer Medien eingesetzt werden können, sind bereits bekannt.

Aus der japanischen Offenlegungsschrift JP-63-27451 sind z.B. optisch aktive flüssigkristalline Verbindungen bekannt, welche neben einer Perfluoralkylgruppe ein chirales Kohlenstoffatom aufweisen, wobei die chirale Gruppe sich von (-)-2-Methylbutanol ableitet. Diese Verbindungen weisen kleine Spontanpolarisationen auf und dürften daher aufgrund ihrer Schaltzeiten kaum technisch anwendbar sein.

Aus der japanischen Offenlegungsschrift JP 1-104031 sind z.B. achirale und chirale flüssigkristalline Verbindungen bekannt, welche eine Perfluoralkyl- oder Polyfluoralkylgruppe aufweisen.

Bei diesen Verbindungen ist die Perfluoralkylgruppe entweder über eine Carboxyloxygruppe oder über eine Methylen- bzw. Ethylencarboxyloxygruppe mit dem mesogenen Rest verknüpft, dagegen weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen entweder keine Carboxyloxygruppe oder mindestens drei $-\text{CH}_2-$ Gruppen zwischen der Perfluoralkylgruppe und dem mesogenen Rest auf. Die dort beschriebenen Verbindungen weisen in der Regel keine oder nur sehr schmale S_C -Phasen auf.

Ein großer Nachteil für viele Anwendungen der derzeit verfügbaren Materialien mit chiralen getilteten smektischen Phasen (wie z.B. Sc*) ist deren relativ hohe optische Anisotropie, die durch relativ hohe Viskositätswerte bedingten nicht ausreichend kurzen Schaltzeiten, sowie, daß die dielektrische Anisotropie Werte größer Null oder, falls negativ, nur wenig von Null verschiedene Werte aufweist. Negative Werte der dielektrischen Anisotropie sind erforderlich, falls die erforderliche planare Orientierung durch Überlagerung des Ansteuerfeldes mit einem AC-Haltefeld mit kleiner Amplitude bewirkt wird (J.M. Geary, SID-Tagung, Orlando/Florida, April/Mai 1985, Vortrag 8.3).

Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten chiraler getilteter smektischer Mischungen die erwähnten Nachteile wesentlich vermindern kann. Die chiralen Verbindungen der Formel I besitzen insbesondere einen vergleichsweise großen Pitch, womit eine problemlose Orientierung in der Flüssigkristallzelle ermöglicht wird, und sind somit als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe chemisch besonders stabile chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit günstigen ferroelektrischen Phasenbereichen, insbesondere mit breiten Sc*-Phasenbereichen, negativer oder auch positiver dielektrischer Anisotropie, niedriger optischer Anisotropie, günstiger Pitchhöhe, niedriger Viskosität und für derartige Phasen hohen Werten für die spontane Polarisierung und sehr kurzen Schaltzeiten herstellbar. P ist die spontane Polarisierung in nC/cm^2 . Die achiralen Verbindungen der Formel I weisen insbesondere hohe S_C/S_A -Übergänge, niedrige optische Anisotropie und günstige Viskositäten auf.

- 5 -

Mit der Bereitstellung der Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung
5 ferroelektrischer Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum
10 überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie und/oder die spontane Polarisierung und/oder
15 den Phasenbereich und/oder den Tiltwinkel und/oder den Pitch und/oder die Schaltzeiten einer solchen Phase zu variieren. Die Verbindungen der Formel I eignen sich ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich als Bestandteile flüssigkristalliner
20 Phasen verwenden lassen.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und weisen günstige Werte der optischen Anisotropie auf. Teilweise zeigen die Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Mesophasen in einem für die
25 elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich, es können jedoch auch isotrope oder monotrop flüssigkristalline Verbindungen der Formel I als Komponenten chiraler getilteter smektischer Phasen vorteilhaft eingesetzt werden. Chemisch, thermisch und gegen
30 Licht sind sie sehr stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.

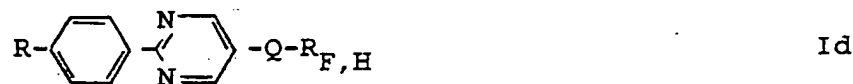
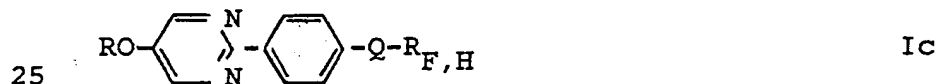
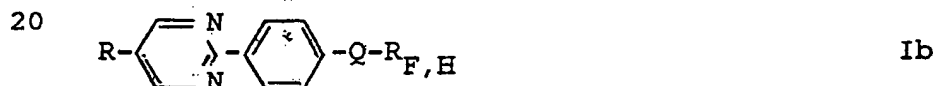
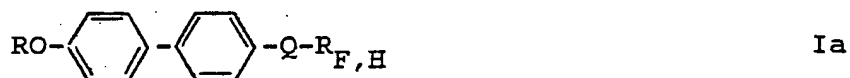
Gegenstand der Erfindung sind auch chirale getiltete smek-
tische flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an min-
destens einer Verbindung der Formel I mit mindestens einem
mit vier verschiedenen Substituenten verknüpften Kohlen-
stoffatom.

Gegenstand der Erfindung sind ferner solche Phasen mit
einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I
sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elek-
trooptische Anzeigeelemente, die derartige Phasen
enthalten.

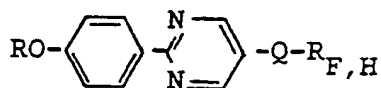
Vor- und nachstehend haben R^1 , A^1 , A^2 , Q, X, m und n die
angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas an-
deres vermerkt ist.

Der Rest $-(CH_2)_m-(CF_2)_n-X$ wird im folgenden als $R_{F,H}$
bezeichnet.

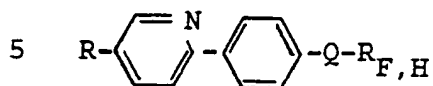
Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend
insbesondere die bevorzugten Verbindungen der Teil-
formeln Ia bis If:



- 7 -



Ie



If

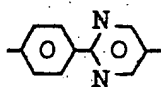
Darunter sind diejenigen der Formeln Ib, Ic und Ie besonders bevorzugt.

In den bevorzugten Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln können die Alkylreste, in denen auch eine CH₂-Gruppe (Alkoxy bzw. Oxaalkyl) durch ein O-Atom ersetzt sein kann, geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise haben sie 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Nonoxy oder Decoxy, ferner auch Ethyl, Propyl, Butyl, Undecyl, Dodecyl, Propoxy, Ethoxy, Butoxy, Undecoxy, Dodecoxy, 2-Oxapropyl (= 2-Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxypentyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl.

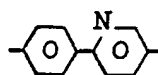
A¹ und A² sind bevorzugt jeweils unabhängig voneinander eine 1,4-Phenylen- (Phe), eine Pyrimidin-2,5-diyl- (Pyr), eine Pyridin-2,5-diyl- (Pyn), eine Pyrazin-3,6-diyl- oder eine Pyridazin-2,5-diyl-Gruppe, insbesondere bevorzugt Phe, Pyr oder Pyn. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht mehr als eine 1,4-Phenylengruppe, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sind.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und der vorstehenden Teilformeln, die eine Gruppierung -Phe-Phe-, Phe-Pyr oder Phe-Pyn enthalten. Besonders bevorzugt sind die Gruppen

- 8 -



und



, wobei die 1,4-Phenylene-

ringe auch durch ein oder zwei Fluor-Atome substituiert
 5 sein können, sowie ferner unsubstituiertes oder ein-
 oder mehrfach durch Fluor substituiertes 4,4'-Biphenylyl.

Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln mit ver-
 zweigten Flügelgruppen R^1 können von Bedeutung sein. Ver-
 zweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht
 10 mehr als zwei Kettenverzweigungen. R^1 ist vorzugsweise
 eine geradkettige Gruppe oder eine verzweigte Gruppe mit
 nicht mehr als einer Kettenverzweigung.

Bevorzugte verzweigte Reste sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-
 Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), tert.-Butyl,
 15 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl,
 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 5-Methyl-
 hexyl, 2-Propylpentyl, 6-Methylheptyl, 7-Methyloctyl, Iso-
 propoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy,
 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methyl-
 20 hexoxy, 1-Methylheptoxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-
 methylpentyl.

Der Rest R^1 kann auch ein optisch aktiver organischer
 Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom sein.

Unter den Verbindungen der Formel I sowie Ia bis If sind
 25 diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin
 enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeu-
 tungen hat.

Q ist vorzugsweise -O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung,
 insbesondere -O-.

30 R^1 ist vorzugsweise geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit
 5 bis 12 C-Atomen.

m ist 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6.

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

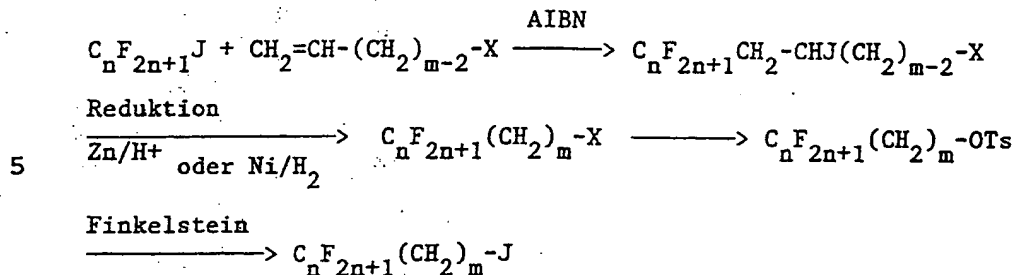
10 Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

15 So können zur Herstellung von Verbindungen der Formel I geeignete Vorstufen der Formel $X-(CF_2)_n-(CH_2)_m-Y$ oder $X-(CF_2)_n-(CH_2)_{m-1}-Y$ ($Y = \text{Halogen, z.B. J, -OH, -COOH, OTs oder OTf (Tosylat oder Triflat)}$) eingesetzt werden, die bekannt sind oder in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden können.

20 Wie von F. Tournilhac und J. Simon beschrieben (FLC 89, 27.-30. Juni 1989, Göteborg, Schweden, Poster 82), kann man nach literaturbekannten Methoden (z.B., nach J.D. Park et al., J. Org. Chem. 26, 2089 (1961) oder N.O. Brace J. Org. Chem. 27, 3033 (1962)) Perfluoralkyljodide radikalisch, beispielsweise mit Azobisisobutyronitril (AIBN)

25 als Kettenstarter, an ω -Hydroxy-1-alkene bzw. an deren Acetate addieren und anschließend die entstandenen Jodide entweder durch katalytische Hydrierung oder mit Zink und Säure zu den semifluorierten Alkoholen bzw. deren Acetaten reduzieren. Die Alkohole, die man entweder direkt oder 30 durch die Verseifung der Acetate erhält, werden in die Tosylate und anschließend nach Finkelstein in die entsprechenden primären Jodide überführt (siehe Reaktionsschema).

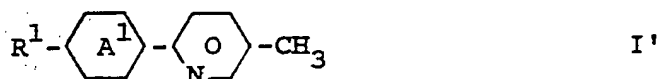
- 10 -



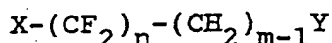
X = OH oder OAc

Die Tosylate eignen sich bevorzugt zur Alkylierung phenolischer Hydroxygruppen und die Jodide bevorzugt zur Alkylierung CH-azider Gruppen, wie beispielsweise Tolunitril oder 2-p-Alkoxyphenyl-5-methylpyridin analog DE 36 32 411.

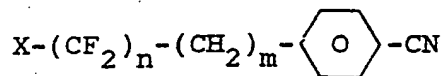
So können Verbindungen der Formel I oder zu deren Herstellung geeignete Vorstufen hergestellt werden, indem man eine Pyridin-Verbindung der Formel I' oder p-Tolunitril



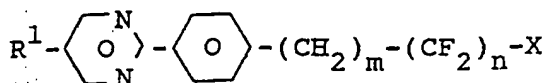
mit einer Verbindung der Formel,



worin Y z.B. I oder den Tosylat-Rest bedeutet, unter basischen Bedingungen umgesetzt. Bei Einsatz von I' erhält man direkt erfindungsgemäße Verbindungen. Bei Einsatz von Tolunitril erhält man aus dem Zielprodukt



nach literaturbekannten Verfahren die Endprodukte der Formel

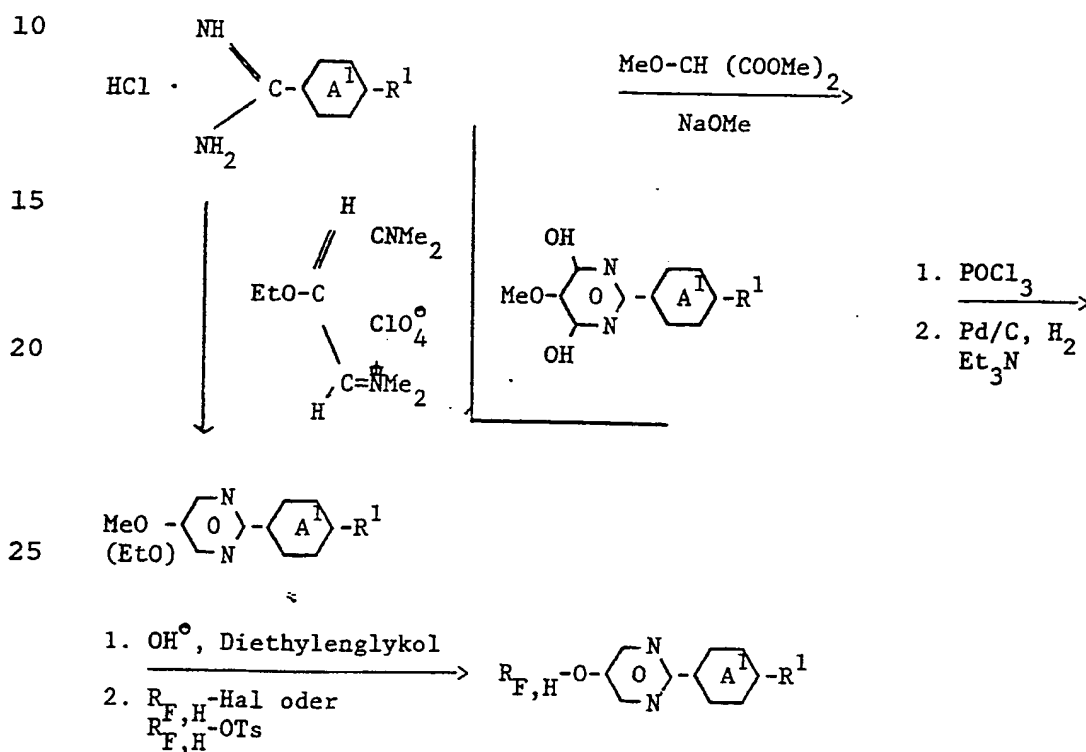


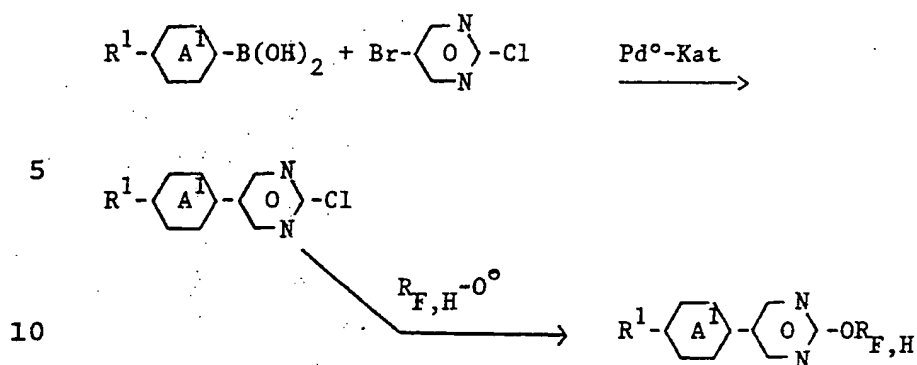
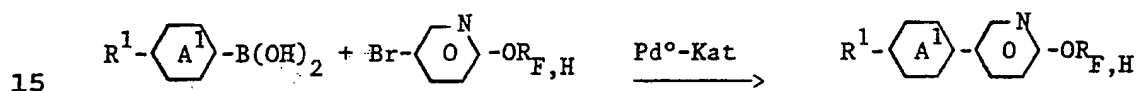
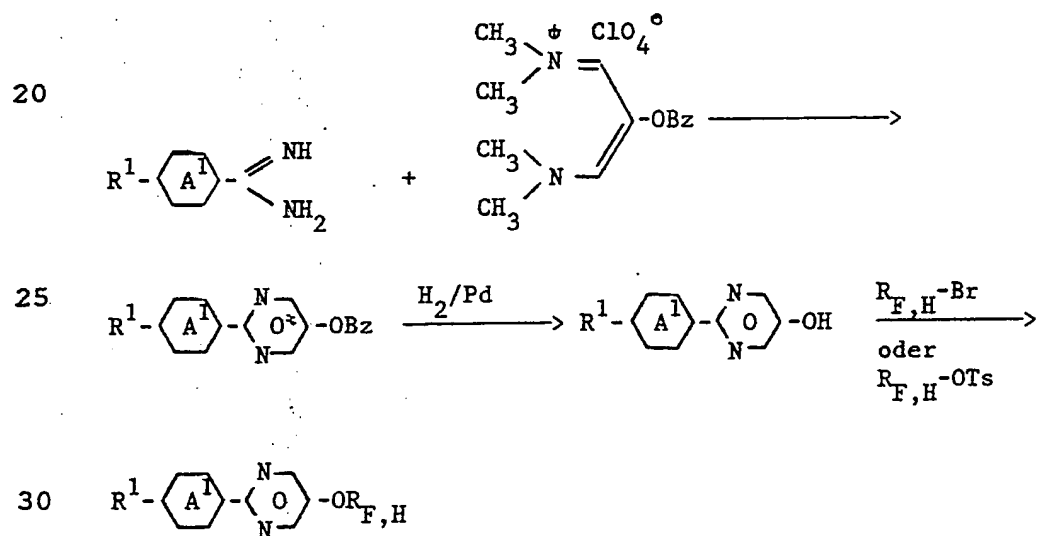
wobei diejenigen der Teilformeln Ib und Ic bevorzugt sind.

Verbindungen der Formel I, worin Q -O-, -CO-O- oder -O-CO- bedeutet, erhält man nach üblichen Veretherungs- bzw. Veresterungsverfahren, zum Beispiel durch Umsetzung der
 5 Verbindungen der Formel X-(CF₂)_n-(CH₂)_m-OTf mit entsprechenden Phenolaten.

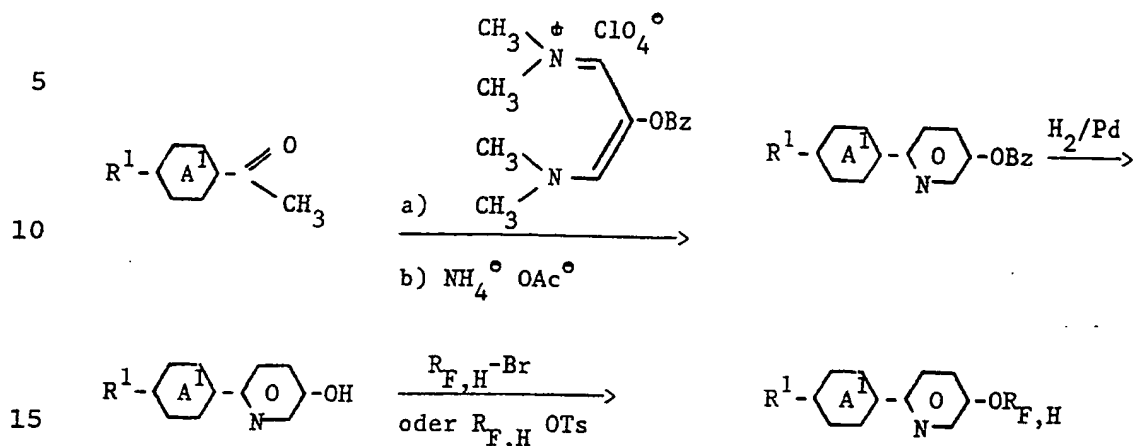
Weitere Synthesemöglichkeiten für weitere bevorzugte Verbindungen sind in den folgenden Schemata angegeben:

Schema 1

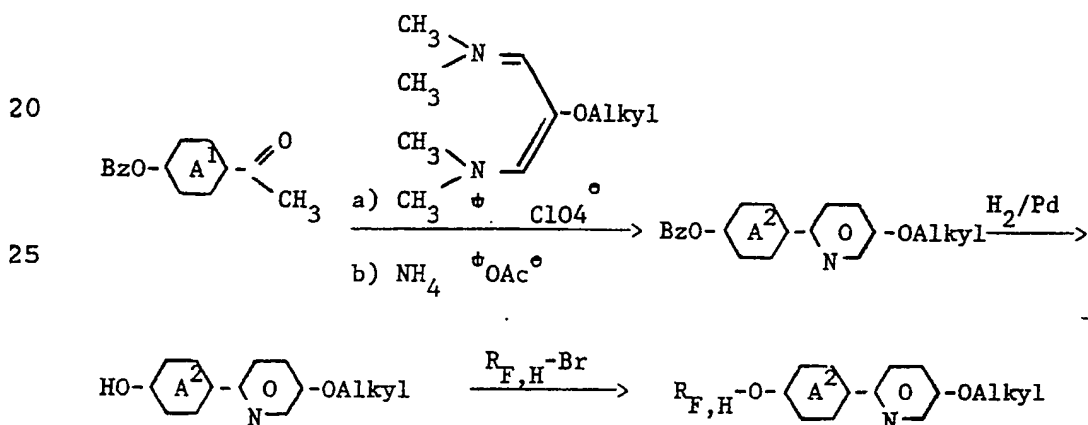


Schema 2Schema 3Schema 4

Schema 5



Schema 6



30 Die Einführung der heterocyclischen Strukturelemente kann
einerseits dadurch erfolgen, daß man Vorstufen, die diese
Strukturelemente bereits enthalten, nach den bekannten
Methoden zu den Verbindungen der Formel I umsetzt. Ande-
rerseits können aber auch in entsprechend strukturierten
35 Vorstufen oder Unterstruktureinheiten der Verbindungen
der Formel I nach an sich bekannten Methoden Heterocyclen-
reste erzeugt werden.

Die 2,5-disubstituierten Pyrimidine können beispielsweise durch Umsetzung entsprechender Amidinhydrochloride (herstellbar aus den entsprechenden Carbonsäuren) mit Malondialdehydtetramethylacetalen nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Die 2,5-disubstituierten Pyrimidine sind durch Kopplung von metallorganischen Zinkverbindungen mit entsprechenden Brompyridinderivaten entsprechend DE-OS 36 32 410 erhältlich. Die 2,5-disubstituierten Pyrazine sind erhältlich durch Kondensation von geeignet substituierten Ethylendiaminen mit Glyoxalderivaten, Oxidation der Dihydroverbindungen mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln und Isolierung der gewünschten 2,5-disubstituierten Pyrazine aus dem entstandenen Gemisch der 2,5- und 2,6-Disubstitutionsprodukte. Die 3,6-disubstituierten Pyridazine sind zugänglich durch Umsetzung von 1,4-Diketonen (hergestellt z.B. nach Stetter durch thiazoliumsalzkatalysierte Addition eines Aldehyds an ein α,β -ungesättigtes Keton) und anschließende Oxidation des Dihydropyridazins mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Kaliumnitrit oder Chromsäure in Eisessig.

Im folgenden wird die Synthese einiger besonders interessanter Hydroxy-Zwischenstufen beschrieben:

- a) 5-Alkyl-2-(2,4-difluor-4-hydroxyphenyl)-pyridine sind erhältlich durch Umsetzung von 2,3-Difluor-4-benzyloxy-benzamidinhydrochlorid mit 2-Alkyl-3-ethoxy-acroleinen bzw. mit in 2-Stellung alkylierten Malonaldehydtetraacetalen oder entsprechend substituierten vinylogenen Formamidiniumsalzen (R.M. Wagner und Ch. Jutz, Chem. Ber. 104, 2975 (1971)), indem man vorzugsweise die Komponenten in DMF (Dimethylformamid) erhitzt und anschließend die Schutzgruppe abspaltet.

- b) 5-Hydroxy-2-(2,3-difluor-4-alkylphenyl)-pyrimidine bzw. 5-Hydroxy-2(2,3-difluor-4-alkoxyphenyl)-pyrimidine sind erhältlich durch Kondensation von 4-Alkyl- bzw. 4-Alkoxy-2,3-difluorbenzamidinhydrochlorid mit 2-Benzyl oxytrimethiniumperchlorat (A. Holy, Z. Arnold; Collection Czechoslov. Chem. Comm. 38, 1371-1380 (1973), oder 2-Benzyl oxy-3-dimethylaminoacrolein (H. Horstmann et al., Arzneimittelforsch. 11, 682 (1961), und anschließen- der Hydrogenolyse der Benzylgruppe.
- c) 5-Hydroxy-2(2,3-difluor-4-alkylphenyl)pyridine bzw. 5-Hydroxy-2(2,3-difluor-4-alkoxyphenyl)pyridine sind erhältlich aus 2-Benzyl oxytrimethiniumsalz durch Kondensation mit 4-Alkyl- oder 4-Alkoxy-2,3-difluoracetophenonen, Umsetzung mit $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ oder Ammoniumacetat.
- Analog den Vorschriften von Ch. Jutz et al. (Liebigs Ann. Chem. 1975, 874-900) und anschließende Hydrogenolyse oder aus 4-Alkyl- bzw. 4-Alkoxy-2,3-difluorphenylboronsäure durch Kopplung mit 5-Acetoxy-2-brompyridin (erhältlich aus 5-Hydroxy-2-brompyridin durch Veresterung) in Gegenwart eines Pd-Katalysators entsprechend den Arbeiten von Suzuki et al. (Synth. Commun. 11, 513-19 (1981).
- d) 5-Alkoxy-2(2,3-difluor-4-hydroxyphenyl)pyridine sind erhältlich durch Kopplung von 2,3-Difluor-4-benzyl oxyphenylboronsäure mit 5-Alkoxy-2-brompyridin entsprechend obengenannter Literatur und anschließender Hydrogenolyse.
- e) 5-Alkyl-2(2,3-difluor-4-hydroxyphenyl)pyridine sind erhältlich durch Kopplung von 2-Brom-5-methylpyridin mit 2,3-Difluor-4-benzyl oxyphenylboron-

- 16 -

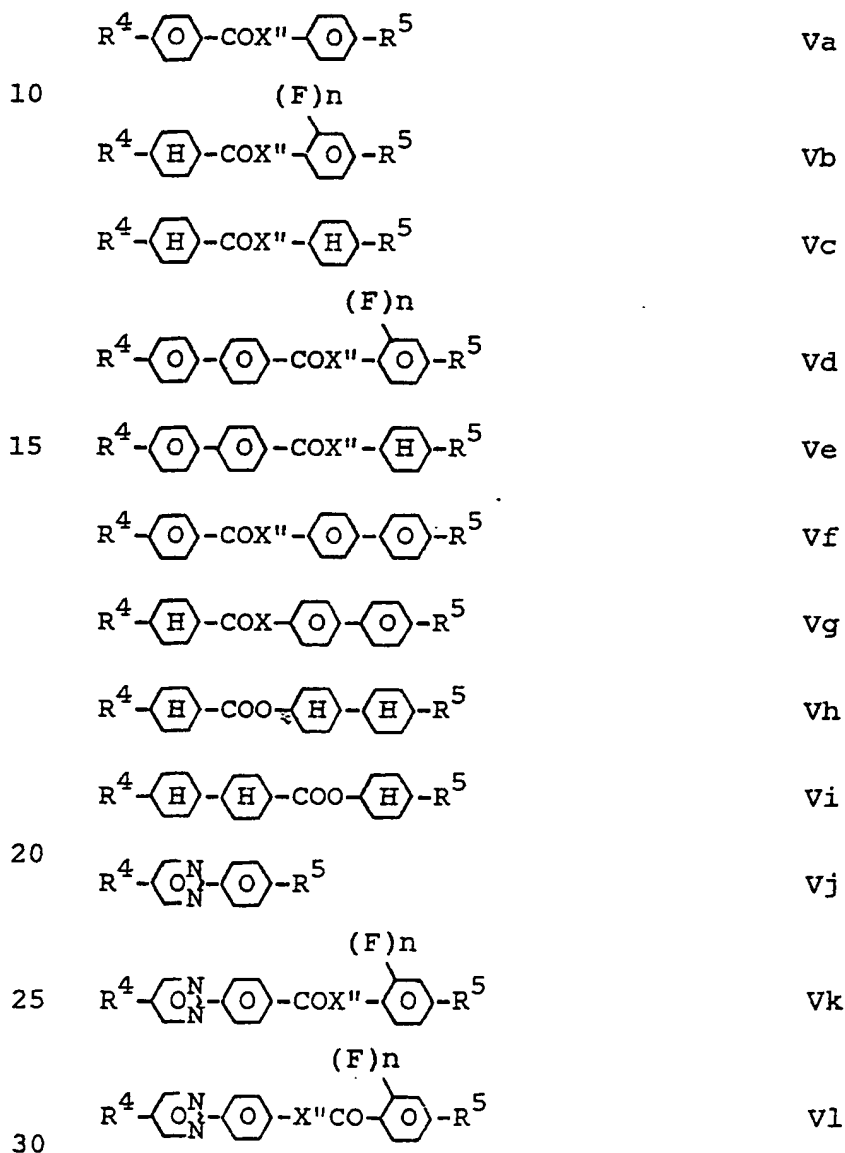
5 säure und einem Pd-Katalysator unter den bereits genannten Bedingungen, Kettenverlängerung der Methylgruppe durch Deprotonierung mit LDA als Base (-65 °C) und Alkylierung mit einem Alkylbromid und Hydrogenolyse.

10 f) 5-Alkyl-2(2,3-difluor-4-hydroxyphenyl)pyrimidine bzw. 5-Alkoxy-2(2,3-difluor-4-hydroxyphenyl)-pyrimidine sind herstellbar durch die übliche Kondensation von 2,3-Difluor-4-benzyloxybenzamidin mit 2-Alkylmalonaldehydtetraacetalen oder 2-Alkyl-3-ethoxyacroleinen bzw. 2,3-Dialkoxyacroleinen oder der entsprechenden Immoniumsalze oder Alkoxy-trimethiniumsalzen und anschließender Hydrogenolyse.

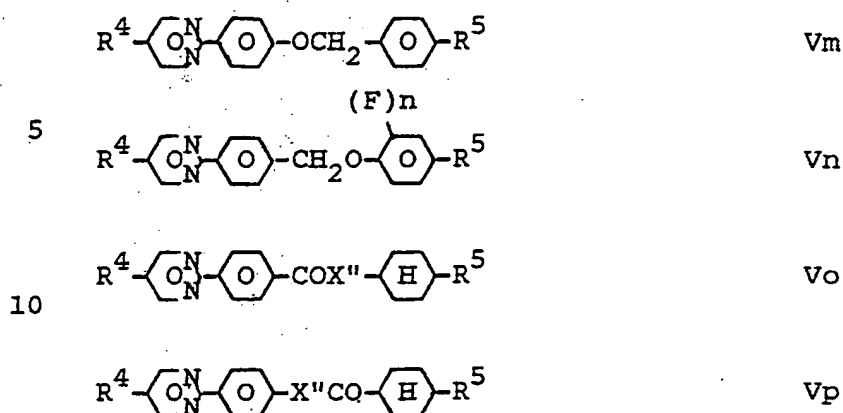
15 Die optisch aktiven Verbindungen der Formel I erhält man durch den Einsatz entsprechender optisch aktiver Ausgangsmaterialien und/oder durch Trennung der optischen Antipoden mittels Chromatographie nach bekannten Methoden.

20 Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei Verbindungen der Formel I. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chirale getil-tete smektische flüssigkristalline Phasen, deren achirale Basismischung neben Verbindungen der Formel I mindestens eine andere Komponente mit negativer oder betragsmäßig
25 kleiner positiver dielektrischer Anisotropie enthält. Die Chiralität beruht vorzugsweise teilweise oder voll-ständig auf chiralen Verbindungen der Formel I. Diese Phasen enthalten vorzugseise eine oder zwei chirale Ver-bindungen der Formel I. Es können jedoch auch achirale
30 Verbindungen der Formel I (zum Beispiel in Form eines Racemates) eingesetzt werden, wobei dann die Chiralität der Phase durch andere optisch aktive Verbindungen her-vorgerufen wird. Falls chirale Verbindungen der Formel I

zum Einsatz kommen, eignen sich neben den reinen optischen Antipoden auch Gemische mit einem Enantiomerenüberschuß. Die oben erwähnten weiteren Komponente(n) der achiralen Basismischung können 1 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 25 %, der Basismischung ausmachen. Als weitere Komponenten mit betragsmäßig kleiner positiver oder negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich Verbindungen der Teilformeln Va bis Vp:



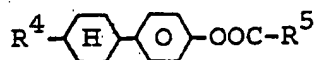
- 18 -



R^4 und R^5 sind jeweils Alkyl mit 1 bis 15 C-Atomen,
 15 worin auch eine CH_2 -Gruppe durch -O-, -CO-O- oder
 -O-CO- ersetzt sein kann, vorzugsweise geradkettiges
 oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder
 Alkoxy-carbonyl mit jeweils 3 bis 12 C-Atomen. X'' ist
 O oder S, vorzugsweise O. n ist 0 oder 1.

20 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Teilfor-
 meln Va, Vb, Vd und Vf, worin R^4 und R^5 jeweils gerad-
 kettiges Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 5 bis 10 C-Atomen
 bedeutet.

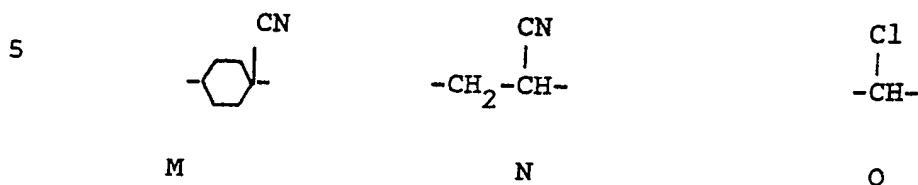
Die Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi eignen
 25 sich als Zusätze zur Schmelzpunkterniedrigung und werden
 normalerweise den Basismischungen mit nicht mehr als 5 %,
 vorzugsweise 1 bis 3 %, zugesetzt. R^4 und R^5 bedeuten in
 den Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi vorzugs-
 weise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7, vorzugsweise 3 bis
 30 5, C-Atomen. Eine weitere zur Schmelzpunktserniedrigung
 in den erfindungsgemäßen Phasen geeignete Verbindungs-
 klasse ist diejenige der Formel



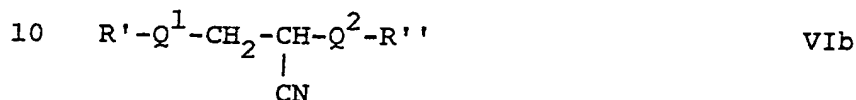
35 worin R^4 und R^5 die für Vc, Vh und Vi angegebene bevor-
 zugte Bedeutung haben.

- 19 -

Als weitere Komponenten mit negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich weiterhin Verbindungen enthaltend das Strukturelement M, N oder O.



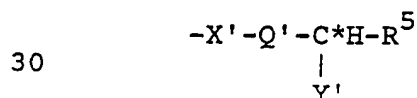
Bevorzugte Verbindungen dieser Art entsprechen den Formeln VIb und VIc:



15 R' und R'' bedeuten jeweils vorzugsweise geradkettige Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen mit jeweils 2 bis 10 C-Atomen. Q¹ und Q² bedeuten jeweils 1,4-Phenylene, trans-1,4-Cyclohexylene, 4,4'-Biphenylyl, 4-(trans-4-Cyclohexyl)-phenyl, trans,trans-4,4'-Bicyclohexyl oder eine der Gruppen Q¹ und Q² auch eine Einfachbindung.

20 Q³ und Q⁴ bedeuten jeweils 1,4-Phenylene, 4,4'-Biphenylyl oder trans-1,4-Cyclohexylene. Eine der Gruppen Q³ und Q⁴ kann auch 1,4-Phenylene bedeuten, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist. R''' ist ein optisch aktiver Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom

25 der Struktur $\begin{array}{c} Cl \\ | \\ -CH^*- \end{array}$, $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH^*- \end{array}$ oder $\begin{array}{c} CN \\ | \\ -CH^*- \end{array}$. R''' hat vorzugsweise die Formel



- 20 -

worin R^5 die angegebene Bedeutung besitzt, und

X' $-O-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$,

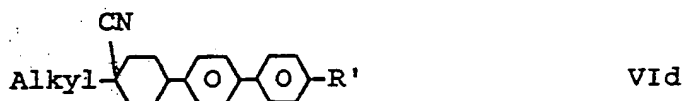
Q' $(CH_2)_p$, worin p 0, 1, 2 oder 3 bedeutet, und

Y' F, Cl, CN oder CH_3

5 bedeuten.

Besonders bevorzugte Komponenten mit negativer dielektrischer Anisotropie sind die in der WO 86-00529 beschriebenen Verbindungen mit dem Strukturelement M oder N. Besonders bevorzugt sind diejenigen der Formel VI d

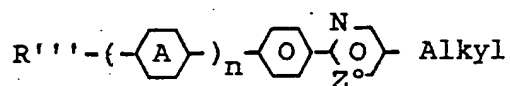
10



15

worin Alkyl eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 15, vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen, ist und R' die oben angegebene Bedeutung hat. Ferner bevorzugt sind Verbindungen entsprechend der Formel VI d, worin eine oder beide die Ringe verknüpfenden Einfachbindungen durch eine Gruppe ausgewählt aus $-CH_2CH_2-$, $-O-CO-$ oder $-CO-O-$ ersetzt sind. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel VI c sind diejenigen der Formel VI c':

20



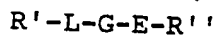
25

worin A 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen, Z° CH oder N, Alkyl eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 15, vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen und n 0 oder 1 bedeutet.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich auch als Komponenten nematischer flüssigkristalliner Phasen, z.B. zur Vermeidung von reverse twist.

5 Diese erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder cyclohexyl-ester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, 10 Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridazine sowie deren N-Oxide, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, 15 Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkristalliner Phasen in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel II charakterisieren,



II

25 worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituier- 30 tem Naphthalin, Di- und Tetrahydronaphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,

- 22 -

5	G	-CH=CH-	-N(O)=N-
		-CH=CY-	-CH=N(O)-
		-C≡C-	-CH ₂ -CH ₂ -
		-CO-O-	-CH ₂ -O-
		-CO-S-	-CH ₂ -S-
		-CH=N-	-COO-Phe-COO-

oder eine C-C-Einfachbindung,

Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und

10 R' und R'' Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy, Alkoxycarbonyl oder Alkoxycarbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN, NC, NO₂, CF₃, F, Cl oder Br bedeuten.

15 Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden erhältlich.

20 Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten etwa 0,1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 95 %, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I. Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße flüssigkristalline Phasen, enthaltend 0,1-40, vorzugsweise 0,5-30 % einer oder mehrerer Verbindungen der
25 Formel I.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phasen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur.

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

- 5 Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyl-dodecyl-ammonium-4-hexyloxybenzoat, Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z.B. I. Haller
10 et al., Mol. Cryst.Liq.Cryst. Band 24, Seiten 249-258 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, pleochroistische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orien-
15 tierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Derartige Substanzen sind z.B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

- Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern,
20 ohne sie zu begrenzen. Fp. = Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet
25 die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

Es bedeuten ferner:

- K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand,
30 Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

Beispiel 1

Herstellung von 5-(6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-Tridecafluorundecyl)-2-p-nonyloxyphenyl-pyridin.

- 5 Unter Stickstoffatmosphäre und Feuchtigkeitsausschluß gibt man zu einer Lösung von 0,2 mol LDA in THF bei -30 °C eine Lösung von 0,19 mol 5-Methyl-2-p-nonyloxyphenyl-pyridin und rührt die Mischung 15 Minuten bei der angegebenen Temperatur. Dann gibt man zu dem Reaktionsgemisch tropfenweise eine Lösung von 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluor-
- 10 decyl-1-jodid in THF und rührt das Reaktionsgemisch unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 12 Stunden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Das Produkt wird durch Kristallisation und Chromatographie gereinigt.

15 Beispiel 2

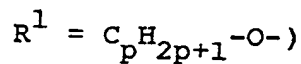
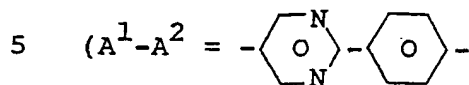
Herstellung von 5-Nonyl-2-p(5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-tridecafluordecyloxyphenyl)-pyridin.

- Zu 0,1 mol 5-Nonyl-2-p-hydroxyphenyl-pyridin gelöst in Methyl-ethylketon gibt man 0,3 mol Kaliumcarbonat und
- 20 0,11 mol 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Tridecafluordecyl-1-tosylat und erhitzt das Reaktionsgemisch unter Rühren 12 Stunden am Rückfluß. Dann wird wie üblich aufgearbeitet.

Entsprechend wird 5-Octyl-2-p-hydroxyphenylpyrimidin verethert.

Beispiel 3 bis 86

Analog bzw. nach den angegebenen Syntheseschemata werden die folgenden Verbindungen hergestellt:



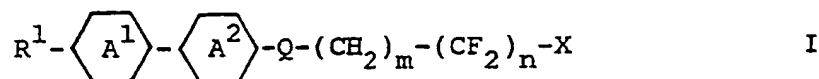
		p	Q	m	n	X
10	(3)	6	-O-	3	4	F
	(4)	7	-O-	3	4	F
	(5)	8	-O-	3	4	F
	(6)	9	-O-	3	4	F
	(7)	10	-O-	3	4	F
15	(8)	11	-O-	3	4	F
	(9)	12	-O-	3	4	F
	(10)	6	-O-	3	5	F
	(11)	7	-O-	3	5	F
	(12)	8	-O-	3	5	F
20	(13)	9	-O-	3	5	F
	(14)	10	-O-	3	5	F
	(15)	11	-O-	3	5	F
	(16)	12	-O-	3	5	F
	(17)	6	-O-	3	6	F
25	(18)	7	-O-	3	6	F
	(19)	8	-O-	3	6	F
	(20)	9	-O-	3	6	F
	(21)	10	-O-	3	6	F
	(22)	11	-O-	3	6	F
30	(23)	12	-O-	3	6	F
	(24)	6	-O-	4	5	F
	(25)	7	-O-	4	5	F
	(26)	8	-O-	4	5	F
	(27)	9	-O-	4	5	F
35	(28)	10	-O-	4	5	F
	(29)	11	-O-	4	5	F
	(30)	12	-O-	4	5	F
	(31)	6	-O-	3	5	H
	(32)	7	-O-	3	5	H
40	(33)	8	-O-	3	5	H
	(34)	9	-O-	3	5	H
	(35)	10	-O-	3	5	H
	(36)	11	-O-	3	5	H
	(37)	12	-O-	3	5	H
45	(38)	6	-O-	5	6	F
	(39)	7	-O-	5	6	F
	(40)	8	-O-	5	6	F
	(41)	9	-O-	5	6	H
	(42)	10	-O-	5	6	F

- 26 -

		p	Q	m	n	X
5	(43)	11	-O-	5	6	F
	(44)	12	-O-	5	6	F
	(45)	6	-O-	5	5	F
	(46)	7	-O-	5	5	F
	(47)	8	-O-	5	5	F
10	(48)	9	-O-	5	5	F
	(49)	10	-O-	5	5	F
	(50)	11	-O-	5	5	F
	(51)	12	-O-	5	5	F
	(52)	6	-O-	1	4	F
15	(53)	7	-O-	1	4	F
	(54)	8	-O-	1	4	F
	(55)	9	-O-	1	4	F
	(56)	10	-O-	1	4	F
	(57)	11	-O-	1	4	F
20	(58)	12	-O-	1	4	F
	(59)	6	-O-	1	5	F
	(60)	7	-O-	1	5	F
	(61)	8	-O-	1	5	F
	(62)	9	-O-	1	5	F
25	(63)	10	-O-	1	5	F
	(64)	11	-O-	1	5	F
	(65)	12	-O-	1	5	F
	(66)	6	-O-	1	6	F
	(67)	7	-O-	1	6	F
30	(68)	8	-O-	1	6	F
	(69)	9	-O-	1	6	F
	(70)	10	-O-	1	6	F
	(71)	11	-O-	1	6	F
	(72)	12	-O-	1	6	F
35	(73)	6	-O-	2	5	F
	(74)	7	-O-	2	5	F
	(75)	8	-O-	2	5	F
	(76)	9	-O-	2	5	F
	(77)	10	-O-	2	5	F
40	(78)	11	-O-	2	5	F
	(79)	12	-O-	2	5	F
	(80)	6	-O-	1	5	H
	(81)	7	-O-	1	5	H
	(82)	8	-O-	1	5	H
45	(83)	9	-O-	1	5	H
	(84)	10	-O-	1	5	H
	(85)	11	-O-	1	5	H
	(86)	12	-O-	1	5	H

Patentansprüche

1. Chirale oder achirale Ringverbindungen der Formel I



worin

- 5 R^1 eine Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 - bzw. CF_2 -Gruppen durch O-Atome und/oder -CO-Gruppen und/oder -CO-O-Gruppen und/oder -CH=CH-Gruppen und/oder -CHHalogen- und/oder -CHCN-Gruppen und/oder -O-CO-CHHalogen- und/oder -CO-O-CHCN-Gruppen ersetzt sein können, oder
- 10 $X-(CF_2)_n-(CH_2)_m-Q-$,
- X H oder F
- 15 A^1 und A^2 jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F-Atome substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- 20 Q -O-, -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung,

- 28 -

m 1 bis 10, und

n 2 bis 8 bedeutet,

mit der Maßgabe, daß m 3 bis 10 bedeutet, falls Q
-CO-O- oder -O-CO- ist.

- 5 2. Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase
mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten,
dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Ver-
bindung der Formel 1 nach Anspruch 1 enthält.
- 10 3. Verwendung der Verbindungen der Formel 1 nach An-
spruch 1 als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.
4. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeich-
net, daß es als Dielektrikum eine Phase nach An-
spruch 2 enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01020

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="text-align: center; font-family: monospace; font-size: 1.2em;">Int.Cl.⁵ C 09 K 19/34</div>		
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; font-size: 0.8em;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> Classification System ¹ <div style="text-align: center; font-family: monospace; font-size: 1.2em;">Int.Cl.⁵ C 09 K 19/00</div> </div> <div style="width: 45%;"> Classification Symbols </div> </div> <div style="text-align: center; font-size: 0.8em; margin-top: 10px;"> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸ </div>		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A, 0255236 (MINNESOTA MINING & MANUFACTURING CO.) 3 February 1988 see the whole document <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">-----</div>	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: 0.8em;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search <div style="text-align: center; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">25 September 1990 (25.09.90)</div>		Date of Mailing of this International Search Report <div style="text-align: center; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">15 October 1990 (15.10.90)</div>
International Searching Authority <div style="text-align: center; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">European Patent Office</div>		Signature of Authorized Officer

EP 9001020


This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 08/10/90
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

EP() FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01020

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 09 K 19/34		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 09 K 19/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13
A	EP, A, 0255236 (MINNESOTA MINING & MANUFACTURING CO.) 3. Februar 1988 siehe das ganze Dokument -----	1
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. September 1990		15 OCT. 1990
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 MISS T. TAZELAAR

EP 9001020
SA 37815

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 08/10/90
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

EPO FORM PM73

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82